

54
A 88

Академия наук Белорусской ССР
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Э. Н. Мануков

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕРПЕНОВЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ
РЯДА *m*-МЕНТАНА

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

*Научный руководитель —
член-корреспондент АН БССР,
доктор химических наук,
профессор БАРДЫШЕВ И. И.*

МИНСК
1967

16

СК

Работа выполнена в лаборатории химии терпенов и смоляных кислот Института физико-органической химии АН БССР. Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Объединенного Совета Институтов физико-органической химии, общей и неорганической химии АН БССР и Института геологических наук, на котором будет слушаться защита, или прислать свои отзывы по адресу: г. Минск, Высокая, 67, ИФОХ АН БССР, ученому секретарю Совета В. М. Акуловичу.

О дне и времени защиты будет объявлено в газете «Звезда»

Дата отправки реферата *18 октября* 1967 г.

Защита предполагается *8 ноября* 1967 г.

После объявления защиты с диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АН БССР.

Ученый секретарь Совета —
кандидат химических наук

В. М. АКУЛОВИЧ.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54

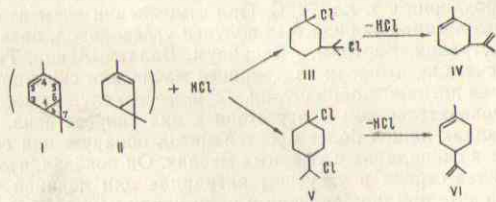
A 98

Углеводороды ряда *m*-ментана являются сравнительно малоизученными соединениями. Достаточно сказать, что из 25 возможных структурных изомеров *m*-ментадиена в литературе описаны только 7, а из 12 структурных изомеров *m*-ментена — только 5. Приписываемые большинству известных углеводородов химическое строение и свойства нельзя считать достоверными, что же касается химических превращений углеводородов этого ряда, то они совершенно не изучены. В то же время изучение химии углеводородов ряда *m*-ментана представляет теоретический и практический интерес, т. к. отдельные представители этого ряда могут найти применение в медицине, в химической промышленности, в парфюмерии и других отраслях народного хозяйства.

Углеводороды ряда *m*-ментана иногда называют углеводородами ряда *сильвестрена* (*m*-ментадиена-6,8), который был открыт Аттербергом в 1877 году и является наиболее изученным углеводородом этого ряда. Аттерберг насыщал средние фракции скипидара хлористым водородом и выделил при этом дигидрохлорид с т. пл. 72° С. При отщеплении элементов HCl от этого дигидрохлорида был получен углеводород, названный *сильвестреном*. Бертрам и Вальбаум, Валлах, Аскан, Тильден и др. считали, что если из эфирного масла или скипидара получается дигидрохлорид с т. пл. 72° С, то это служит несомненным доказательством присутствия в них *сильвестрена*. Позднее Валлах нашел более простой метод обнаружения *сильвестрена* в скипидарах и эфирных маслах. Он показал, что раствор *сильвестрена* в уксусном ангидриде или ледяной уксусной кислоте при прибавлении к нему капли конц. H₂SO₄ образует интенсивное голубое окрашивание. Эту реакцию, получившую название «реакции Валлаха», как правило, и применяли для доказательства присутствия *сильвестрена* многие исследователи. И только в 1953 г. Бардышев показал, что реакция Валлаха характерна не для *сильвестрена*, а для его изомера —

сильветерпинолена. Чистые образцы сивльвестрена при этой реакции не дают никакой окраски. Наблюдаемое ранее другими авторами окрашивание образцов сивльвестрена с реактивом Валлаха объясняется присутствием в них небольших количеств сивльветерпинолена.

Валлах, Умней и Морнер заметили, что сивльвестрен, регенерированный из дигидрохлорида с т. пл. 72°C , кипит на $3-5^{\circ}\text{C}$ выше, чем исходная скипидарная фракция, из которой был получен дигидрохлорид. На основании этого факта Робинсон высказал сомнение о присутствии сивльвестрена в скипидарах и эфирных маслах. Он предположил, что в этих маслах присутствует углеводород совершенно другого строения, который при воздействии на него хлористого водорода образует гидрохлорид с т. пл. 72°C . В процессе присоединения хлористого водорода и его последующего отщепления этот углеводород изменяет свою химическую структуру и превращается в сивльвестрен. Симонсен экспериментально доказал справедливость этого предположения. Он показал, что индийский скипидар из *Pinus longifolia* действительно не содержит сивльвестрен, а содержит бициклический терпеновый углеводород — 4,7,7-триметилбицикло-[4,1,0]-гептен-3 (I), который он назвал Δ^3 -кареном. Позднее Симонсен выделил изомер Δ^3 -карена — 4,7,7-триметилбицикло-[4,1,0]-гептен-4, который он назвал Δ^4 -кареном (II). Оба эти углеводорода при насыщении их влажным хлороводородом образуют дигидрохлориды сивльвестрена (III) и дипентена (V). При отщеплении элементов HCl от этих дигидрохлоридов получают соответственно сивльвестрен (IV) и дипентен (VI).



Впоследствии Симонсен и Рао, Земмлер и Шиллер, Б. А. Арбузов, Крестинский, Тищенко, Бардышев нашли, что различные виды скипидара из сосны *Pinus silvestris* содержат не сивльвестрен, а Δ^3 -карен. Бардышев с сотр. доказали присут-

ствие Δ^3 -карена в большинстве отечественных хвойных, а Мирюв — в большинстве американских хвойных. Эти исследования поставили под сомнение вопрос о присутствии сивльвестрена в природных эфирных маслах и скипидарах.

При насыщении Δ^3 -карена «влажным» хлороводородом образуется смесь гидрохлоридов сивльвестрена и дипентена. Химическое строение кристаллических гидрохлоридов изучено хорошо, однако их количественный состав, а также химическое строение жидкой части гидрохлоридов Δ^3 -карена изучены недостаточно. Мы установили, что кристаллические дигидрохлориды представляют собой смесь, состоящую из 70% дигидрохлорида сивльвестрена и 30% дигидрохлорида дипентена. Жидкие гидрохлориды представляют смесь, состоящую из моногидрохлоридов сивльвестрена и дипентена (20%) и их дигидрохлоридов (80%).

Мы установили, что при насыщении Δ^3 -карена «влажным» HCl при -10°C происходит разрыв связи C_1-C_7 на 60% и разрыв связи C_6-C_7 на 40%.

Раскрытие трехчленного кольца в Δ^3 -карене и Δ^4 -карене может происходить при действии на них любых кислотных агентов. При этом образуется смесь углеводородов ряда *n*- и *m*-ментанов.

d, l-Сивльвестрен был синтезирован Байером, исходя из гидробромида дигидрокарвона, а Перкин и Таттерсаль синтезировали его, исходя из *m*-оксибензойной кислоты.

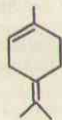
Следует отметить, что физические свойства образцов сивльвестрена, полученных различными авторами, колеблются в довольно широких пределах, что говорит о том, что эти образцы сивльвестрена не представляют собой индивидуальное вещество. Действительно, Бардышев показал, что продукт, получаемый при отщеплении элементов HCl от чистого дигидрохлорида сивльвестрена, представляет собой смесь по меньшей мере трех различных углеводородов: сивльвестрена, изосивльвестрена и сивльветерпинолена.

В данном исследовании мы уточнили состав полученной таким способом смеси углеводородов и показали, что эта смесь кроме вышеназванных углеводородов содержит, по меньшей мере, еще два углеводорода неустановленного пока химического строения. Мы изучили далее химический состав смеси углеводородов, получающихся при отщеплении элементов HCl от жидких гидрохлоридов Δ^3 -карена. Оказалось, что такая смесь содержит: изосивльвестрен (12,5%), дипентен и сивльвестрен (в сумме 61,5%), терпинолен (10,5%) *m*-ментadiен —

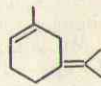
1,3 (8) (3%) и три углеводорода неустановленного строения. Следует отметить, что изоильвестрен (*m*-ментадиен-1,8) изучен значительно меньше, чем сильвестрен. До последнего времени этот углеводород не был даже выделен в чистом виде. То же самое можно сказать и относительно «сильветерпинолена», химическое строение которого до наших исследований оставалось неустановленным. Мы показали, что «сильветерпиноленом» является *m*-ментадиен-1,3 (8) (VII) — углеводород, имеющий систему сопряженных двойных связей. По аналогии с терпиноленом (*n*-ментадиеном-1,4 (8) (VIII) сильветерпиноленом правильнее называть *m*-ментадиен-6,3 (8) (IX), который как и терпинолен, не имеет системы сопряженных двойных связей.



VII



VIII



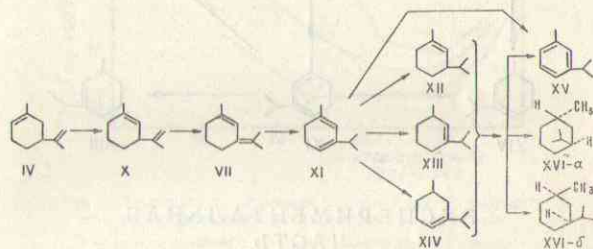
IX

В литературе не имеется сведений относительно диспропорционирования водорода в углеводородах ряда *m*-ментана. Зелинский изучил реакцию диспропорционирования водорода в терпеновых углеводородах ряда *n*-ментана. Он показал, что лимонен, терпинолен и α -терпинен при этом образуют одни и те же продукты реакции — *n*-ментан и *n*-цимол. Зелинский не обнаружил какие-либо промежуточные продукты реакции, но высказал предположение о возможности их образования. В дальнейшем, при диспропорционировании водорода в лимонене, действительно было доказано образование промежуточных продуктов реакции: *n*-ментена-3 и *n*-ментена-8 (9). Левина предложила схему реакции диспропорционирования водорода в циклогексановых и циклогексеновых углеводородах, имеющих двойную связь в боковой цепи. По этой схеме диспропорционирование водорода в таких углеводородах протекает в две стадии: 1-я стадия — изомеризация исходного углеводорода, заключающаяся в перемещении двойной связи в цикл; 2-я стадия — собственно диспропорционирование водорода в образовавшихся углеводородах.

Интересно было изучить реакцию диспропорционирования водорода в углеводородах ряда *m*-ментана и выяснить проте-

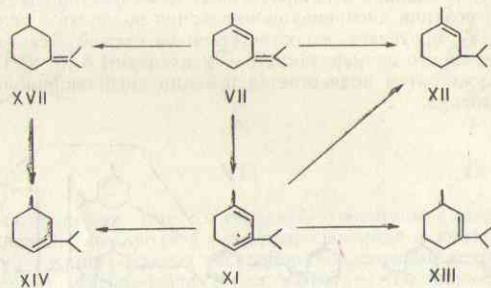
кает ли она по схеме, предложенной Левиной, и какие промежуточные продукты образуются при этом.

Мы изучили реакцию диспропорционирования водорода в сильвестрене и *m*-ментадиене-1,3 (8) и установили, что в обоих случаях образуются одни и те же промежуточные продукты реакции и в одних и тех же количествах. Однако, реакция диспропорционирования водорода в *m*-ментадиене-1,3 (8) протекает значительно быстрее, чем в сильвестрене, что становится понятным, если сравнить формулы строения этих веществ. Так, при одинаковых условиях реакции (135° и 5% катализатора) частичное диспропорционирование водорода в *m*-ментадиене-1,3 (8) заканчивается за 40 минут, а в сильвестрене — за 3 часа. На основании всех полученных нами фактов мы полагаем, что реакция диспропорционирования водорода в сильвестрене (IV) протекает, в соответствии со схемой Левиной, через стадию его изомеризации в *m*-ментадиен-1,3 (8) (VII), который уже затем подвергается реакции диспропорционирования водорода.



В литературе не имеется сведений относительно восстановления терпеновых углеводородов гексааммиаком кальция. Казанский с сотр. показали, что восстановление алкилбензолов этим реактивом приводит к получению алкилциклогексенов, у которых двойная связь находится при углеродном атоме, связанном с заместителем. Алифатические и циклические алкадиены при восстановлении гексааммиаком кальция образуют соответствующие алкены. При этом углеводороды с изолированными двойными связями изомеризуются в углеводороды с сопряженными двойными связями, а последние далее восстанавливаются в алкены.

Как и следовало ожидать, при восстановлении *m*-ментадиена-1,3 (8) гексааммиаком кальция образуются *m*-ментены, у которых, в соответствии с правилом открытым Казанским, двойная связь находится при углеродных атомах, связанных с заместителями. Схему реакции можно изобразить следующим образом: *m*-ментадиен-1,3 (8) (VII) восстанавливается в *m*-ментен-1 (XII), *m*-ментен-3 (8) (XVII) и одновременно изомеризируется в *m*-ментадиен-1,3 (XI). Последний восстанавливается в *m*-ментен-1 (XII) и *m*-ментен-3 (XIV). Образование небольших количеств *m*-ментена-2 (XIII) происходит, вероятно, за счет присоединения водорода к *m*-ментадиену-1,3 по правилу Тиле.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ГИДРОХЛОРИДОВ Δ^3 -КАРЕНА И ПРОДУКТОВ ИХ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ

Исходный образец Δ^3 -карена, полученный методом ректификации соснового живичного скипидара, имел: т. кип. 65—66,5°/20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4724, d_4^{20} 0,8634, $[\alpha]_D^{20}$ +16,9°. Насыщенные Δ^3 -карена «влажным» хлороводородом проводили при —10°С в течение 35—40 часов. Кристаллические гидрохлориды отфильтровали, а жидкие гидрохлориды вновь насыщали HCl. Такую операцию провели три раза. Соотношение веса по-

лученных твердых и жидких гидрохлоридов было, как 1:1. Изучение химической природы кристаллических гидрохлоридов. В перекристаллизованных гидрохлоридах (т. пл. 43—59°С) содержание хлора, определенное по методу Степанова, равно 33,61%. Вычислено для $C_{10}H_{16}Cl_2$ — 34%. Чистый дигидрохлорид сильвестрена (с т. пл. 71—72°С) получили в результате трехкратной перекристаллизации «сырых» гидрохлоридов из метанола. После упаривания маточного раствора от 1-ой

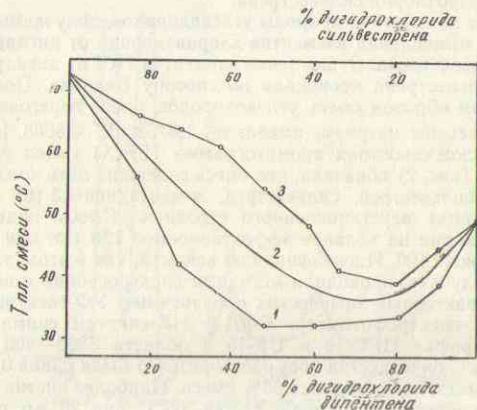


Рис. 1. Температуры плавления бинарных смесей, состоящих из дигидрохлоридов сильвестрена и дипентена.
1 — начало плавления; 3 — конец плавления; 2 — среднее

кристаллизации (до 1/3 его объема) и охлаждения до 0°С получили дигидрохлорид с т. пл. 32—38,5°С. После трехкратной перекристаллизации этого дигидрохлорида из этанола получили дигидрохлорид дипентена с т. пл. 50°С. Мы изучили температуры плавления искусственно составленных смесей дигидрохлоридов сильвестрена и дипентена с различным соотношением компонентов в такой системе. Кривая зависимости т. пл. смесей от их состава (рис. 1) имеет эвтектическую точку при температуре 32—42°С, которая соответствует смеси, состоящей из 70% дигидрохлорида дипентена и 30% дигидрохлорида сильвестрена. Кривая (рис. 1) была использована нами для

установления количественного состава смесей кристаллических дигидрохлоридов, получаемых при насыщении Δ^3 -карена хлороводородом. Мы установили, что исходная смесь дигидрохлоридов (т. пл. 43—59°C) состоит из 70% дигидрохлорида сильвестрена и 30% дигидрохлорида дипентена. После первой кристаллизации такой смеси из метанола количество дигидрохлорида дипентена в ней уменьшается до 8%, после второй — до 1,5—2%, а после третьей кристаллизации получается чистый дигидрохлорид сильвестрена.

Изучение химической природы углеводородов, получаемых при реакции отщепления элементов хлороводорода от дигидрохлорида сильвестрена. Отщепление элементов HCl от дигидрохлорида сильвестрена проводили по способу Валлаха. Полученная таким образом смесь углеводородов, после перегонки над металлическим натрием, имела: n_D^{20} 1,4762, d_4^{20} 0,8668, $[\alpha]_D^{20} + 61,5^\circ$. Газожидкостная хроматограмма (ГЖХ) смеси углеводородов (рис. 2) показала, что смесь содержит пять компонентов: изосильвестрен, сильвестрен, *m*-ментадиен-1,3 (8) и два углеводорода неустановленного строения. Смесь подвергли ректификации на колонне эффективностью 120 т. т. при флегмовом числе 100. Идентификацию веществ, как в этом, так и в других случаях, проводили методами спектроскопии и получением характерных химических производных. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФД-2. ИК-спектры снимали на спектрографах ИКС-14 и UR-10 в области 3200—400 cm^{-1} . Толщина слоя вещества (без растворителя) была равна 0,02 см. **Изосильвестрен** составляет 36% смеси. Наиболее чистая фракция изосильвестрена имела: т. кип. 66°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4733, d_4^{20} 0,8371, $[\alpha]_D^{20} - 22,9^\circ$. Для изосильвестрена получен дигидрохлорид (выход 38%) с т. пл. 71,5—72,0°C. Выделенный нами образец изосильвестрена является наиболее чистым из описанных в литературе.

Сильвестрен составляет 48% смеси. Наиболее чистая фракция сильвестрена имела: т. кип. 70°C при 20 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,8440, $[\alpha]_D^{20} + 117,2^\circ$, MR_D найд. 45,28, вычисл. для $C_{10}H_{16}$ 45,24. Для сильвестрена получен дигидрохлорид (выход 82%) с т. пл. 71,5—72,0°C и тетрабромид (выход 67%) с т. пл. 137—137,5°C. Выделенный нами образец сильвестрена является наиболее чистым из описанных в литературе.

***m*-Ментадиен-1,3 (8)** составляет около 7% смеси. Наиболее чистая фракция *m*-ментадиена-1,3 (8) (68% чистоты) имела n_D^{20} 1,5094, d_4^{20} 0,8646, $[\alpha]_D^{20} + 2,9^\circ$, MR_D найд. 47,00, вычисл.

для $C_{10}H_{16}$ 45,24, EMR_D 1,76. УФ-спектр *m*-ментадиена-1,3 (8) имел $\lg \epsilon$ 4,03 при λ_{max} 246 нм. Углеводород не образует кристаллических дигидрохлорида, тетрабромид и нитрозохлорида. Химическое строение содержащихся в смеси углеводородов 3 и 4 (рис. 2) мы не устанавливали.

Исследование химической природы жидких гидрохлоридов Δ^3 -карена и получающихся из них углеводородов. Жидкие гидрохлориды Δ^3 -карена представляют собой темную масля-

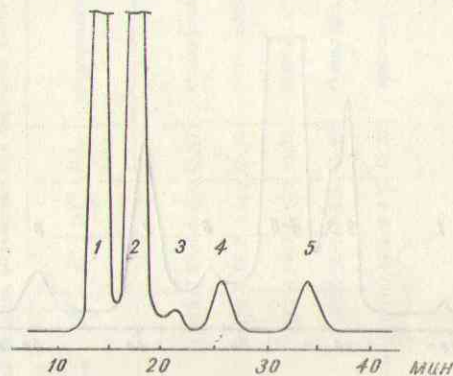


Рис. 2. ГЖХ смеси углеводородов, полученной из дигидрохлорида сильвестрена.

Пики:

1 — изосильвестрен, 2 — сильвестрен, 3, 4 — углеводорода неустановленного строения.

Примечание: Как в этом, так и в других случаях, ГЖХ проводили на приборе УХ-1, на колонке 4×6000 мм. Твердый носитель — дезактивированный диатомовый кирпич (зернение 0,25—0,50 мм); неподвижная фаза — трикрезилфосфат (25% от веса носителя); газ-носитель — азот, скорость газа — 50 мл/мин, температура 116°C.

нистую жидкость, которая, будучи промыта раствором соды, водой и высушена $MgSO_4$, имела: n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 1,0520, $[\alpha]_D^{20} + 10,1^\circ$, найдено Cl — 31%. Для $C_{10}H_{18}Cl_2$ вычисл. Cl — 34%, а для $C_{10}H_{17}Cl$ — 20,4%. Смесь содержит 20% моногидрохлоридов и 80% дигидрохлоридов терпенов. От жидких гидрохлоридов отщепили элементы HCl по методу Валлаха. ГЖХ смеси

показала присутствие в ней 8 углеводородов (рис. 3), из которых были выделены и идентифицированы: изосильвестрен, сильвестрен, дипентен, терпинолен и *m*-ментадиеи-1,3 (8). Свойства полученных углеводородов приведены в табл. 1.

Изосильвестрен составляет около 17% смеси. УФ-спектр изосильвестреновой фракции имеет вид плавной кривой характерной для диенов с изолированными двойными связями. Для изосильвестрена получен дигидрохлорид (выход 32%) с т. пл. 71,6—72,8°С.

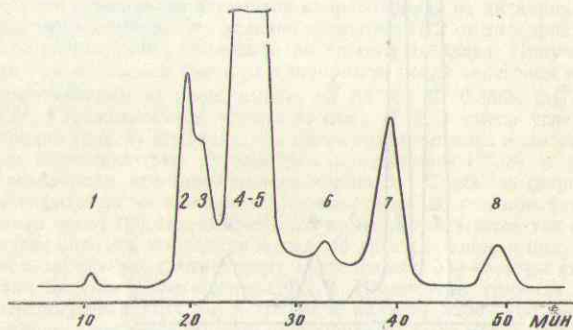


Рис. 3. ГЖХ смеси углеводородов, полученных из жидких гидрохлоридов Δ^3 -карена.

Пики:

2 — изосильвестрен, 4, 5 — сильвестрен и дипентен, 7 — терпинолен, 8 — *m*-ментадиеи-1,3(8), 1, 3, 6 — углеводороды неустойчивого строения

Сильвестрен и дипентен (60% смеси) на ГЖХ смеси выходят одним пиком. Подсадка чистых образцов сильвестрена и дипентена к смеси не приводит к разделению пика. Присутствие сильвестрена доказали методом получения дигидрохлорида сильвестрена (выход 38%) с т. пл. 71,5—72,5°С и тетрабромидом сильвестрена (выход 18%) с т. пл. 135,2—135,8°С. Присутствие дипентена доказали методом получения дигидрохлорида дипентена (выход 67%) с т. пл. 48,5—49,5°С, тетрабромидом дипентена (выход 65,4%) с т. пл. 123,5—124,5°С и нитрозохлоридом дипентена (выход 33%) с т. пл. 103—103,5°С.

Терпинолен (18% смеси) доказали методом получения его тетрабромидом (выход 33%) с т. пл. 115,7—116,3°С.

Таблица 1

Свойства наиболее чистых фракций веществ, выделенных при перегонке смеси углеводородов

№№ п/п	Основной компонент фракций	Т. кип. (°С) при 20 мм рт. ст.	d_{4}^{20}	$[\alpha]_{D}^{20}$	MR _D найд.	Окрашивание «реактив Валяха»
1.	Изосильвестрен	65,5	1,47300, 8390	$\pm 16,0$	15,47	красно-фиолетовое, средней интенсивности
2.	Сильвестрен	70,5	1,47390, 8412	$\pm 38,5$	15,41	синее, слабой интенсивности.
3.	Дипентен	71,0	1,47320, 8427	$\pm 17,2$	15,29	голубое, очень слабой интенсивности
4.	Терпинолен	80,5	1,48720, 8596	$\pm 1,6$	15,52	синее, средней интенсивности.
5.	<i>m</i> -Ментадиеи-1, 3 (8)	70,2/12 мм	1,49130, 8708	$\pm 4,6$	15,32	ярко-синее, очень интенсивное.

м-Ментадиен — 1,3 (8) (5% смеси) не удалось выделить в чистом виде. УФ-спектр фракции, содержащей этот углеводород, имеет I_{ge} 3,7 при λ_{max} 245 м μ . Кристаллические производные этого углеводорода получить не удалось.

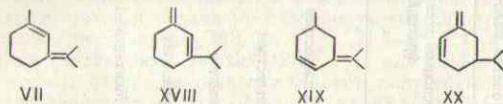
ПОЛУЧЕНИЕ М-МЕНТАДИЕНА-1,3(8) И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

м-Ментадиен-1,3 (8) мы получали двумя методами: 1) из смеси углеводородов, полученной отщеплением элементов HCl от жидких гидрохлоридов Δ^3 -карена; 2) из смеси углеводородов, полученной в результате термической изомеризации Δ^3 -карена в присутствии пеницилатомового кирпича.

Выделенные из вышеуказанных смесей (методом трехкратной ректификации) образцы **м-ментадиена-1,3 (8)** имели одни и те же свойства: т. кип. 190—190,5° С при 760 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5138, d_4^{20} 0,8660, $[\alpha]_D^{20}$ 0°, M_R найд. 47,3 вычисл. для $C_{10}H_{16}$ 45,24, EM_R 2,06, йодное число 371 (вычисл. для ментадиена 373,0). Элементарный анализ. Найдено (%): С—88,15; 88,05; Н—12,04; 12,11. Для $C_{10}H_{16}$ вычислено (%): С—88,16; Н—11,84. УФ-спектр углеводорода имел I_{ge} 4,28 при λ_{max} 246 м μ , что характерно для углеводородов, имеющих систему сопряженных двойных связей, из которых одна находится в семициклическом положении к кольцу, а другая — в кольце (λ_{max} рассчитанное по правилу Вудварда, равно 249 м μ).

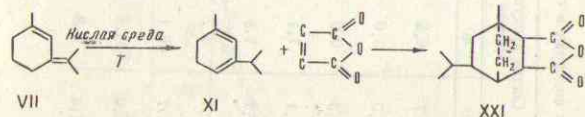
При дегидрировании углеводорода по методу Зелинского получили вещество (n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 0,8589, $[\alpha]_D^{20}$ 0°), которое имело УФ-спектр, идентичный УФ-спектру **м-цимола**. Вещество окислили, в результате получения изофталевую кислоту (выход 42%) с т. пл. 338—342° С. Диметилловый эфир изофталевой кислоты (выход 72%) имел свойственную для него т. пл. 63,5—65° С.

Оставалось выяснить, с каким из возможных изомерных м-ментадиенов VII, XVIII, XIX и XX мы имели дело.



Углеводороды XIX и XX должны быть исключены из рассмотрения, т. к. они имеют асимметрические атомы углерода и, следовательно, должны быть оптически активными. Наш углево-

дород не обладает оптической активностью. Углеводород XVIII тоже должен быть исключен из рассмотрения, так как ИК-спектр исследуемого углеводорода не имеет полос поглощения, характерных для метиленовой группы. Остается приписать исследуемому углеводороду единственно возможную формулу строения **м-ментадиена-1,3 (8) (VII)**. Мы впервые установили, что **м-ментадиен-1,3 (8)** образует аддукт с малиновым ангидридом, который после кристаллизации из бензола имеет т. пл. 306° (с разлож.). При нагревании с малиновым ангидридом **м-ментадиен-1,3 (8) (VII)**, по-видимому, изомеризуется в **м-ментадиен-1,3 (XI)**, который затем и образует аддукт (XXI).



м-ментадиен-1,3 (8) не образует кристаллические дигидрохлорид и тетрабромид.

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ВОДОРОДА В СИЛЬВЕСТРЕНЕ

Реакцию диспропорционирования водорода в сильвестрене проводили при нагревании его в присутствии 5% промышленного катализатора ГИПХ-108 (палладированного угля, содержащего 2% палладия). Мы установили, что при 100° С реакция диспропорционирования водорода в сильвестрене практически не протекает. В дальнейшем реакцию проводили при 140° С. На рис. 4 и в табл. 2 приведены изменение свойств и химического состава продуктов реакции диспропорционирования водорода в сильвестрене при указанных условиях. Из таблицы и рисунка видно, что через три часа от начала реакции содержание промежуточных продуктов реакции (**м-ментенов**) достигает наибольшего значения (около 37%). В дальнейшем протекает реакция диспропорционирования водорода в полученных **м-ментенах**, которая через 6 часов полностью заканчивается. Если реакцию диспропорционирования водорода в сильвестрене проводить в течение 2,5 часов, то продукты реакции имеют: n_D^{20} 1,4742, d_4^{20} 0,8401, $[\alpha]_D^{20}$ +7,5°, йодное число 96,5. ГЖХ продуктов реакции (рис. 5) показала, что они содержат 9 компонентов.

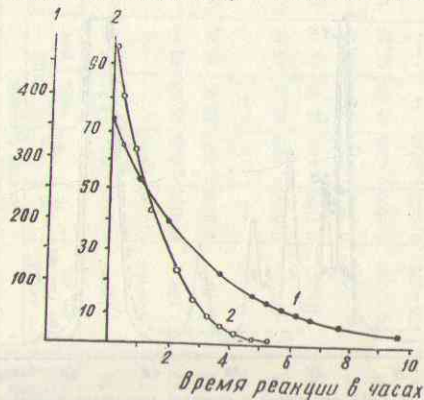
Состав продуктов реакции диспропорционирования водорода в силъестрене

№№ пиков (ГЖХ)	Название компонентов	Относительное время удерживания	Состав продуктов (в %) при 140° и при времени реакции (в минутах)				
			30	80	120	180	600
1	м-ментен-1 + транс-м-ментан	0,36	2,7	6,5	8,7	12,4	23,0*
2	м-ментен-2 + цис-м-ментан	0,41	1,0	3,0	4,8	8,3	12,0**
3	м-ментен неустановленного строения	0,45	0,3	0,9	1,2	2,1	0,0
4	м-ментен - 3	0,50	2,1	7,1	8,8	9,7	0,0
5	м-ментен неустановленного строения	0,56	0,7	1,5	2,0	2,8	0,0
6	м-ментен - 6	0,60	4,1	4,7	6,3	7,6	0,0
7	силъестрен	0,74	76,7	46,1	28,6	2,1	0,0
8	м-цимол	1,00	11,0	28,4	37,2	55,0	65,0
9	х-компонент	1,14	1,4	1,8	2,4	0,0	0,0

* транс-м-ментан

** цис-м-ментан

Для выделения компонентов в чистом виде продукты реакции перегоняли в вакууме на ректификационной колонне эффективностью 135 т. т. при флегмовом числе 100. Дальнейшую очистку компонентов проводили методом вытеснительной хроматографии. В качестве адсорбента использовали окись алюминия II степени активности по Брокману. Высота слоя адсорбента была 800—900 мм, диаметр — 7 мм, вес адсорбента —

Рис. 4. Изменение водных чисел и α_D продуктов реакции диспропорционирования водорода в силъестрене в зависимости от времени реакции.1 — водное число, 2 — α_D

30—40 г. Вытеснение углеводородов проводили этанолом. Свойства выделенных таким образом углеводородов приведены в таблице 3.

м-Ментен-1 составляет 12,4% смеси. ИК-спектр м-ментена-1 имеет полосы поглощения при 1664 см^{-1} (средняя) и 835 см^{-1} (сильная), характерные для трехзамещенной двойной связи. Нитрозохлорид м-ментена-1 (выход 24%) имеет т. пл. 124°C (с разл.).

м-Ментен-2 составляет 8,3% смеси. ИК-спектр этого углеводорода имеет полосы поглощения при 1660 см^{-1} (слабая) и 831 см^{-1} (сильная), характерные для трехзамещенной двойной связи. Нитрозохлорид м-ментена-2 не был получен в кристаллическом виде.

м-Ментен-3 составляет 9,7% смеси. ИК-спектр *м-ментена-3* имеет полосы поглощения при 1675 см^{-1} (слабая) и 810 см^{-1} (сильная), характерные для трехзамещенной двойной связи. Нитрозохлорид *м-ментена-3* (выход 87%) имеет т. пл. $149,5^\circ \text{C}$ (с разл.). В литературе для нитрозохлорида, полученного из смеси *м-ментена-2* и *м-ментена-3*, приводится т. пл. $130-132^\circ \text{C}$.

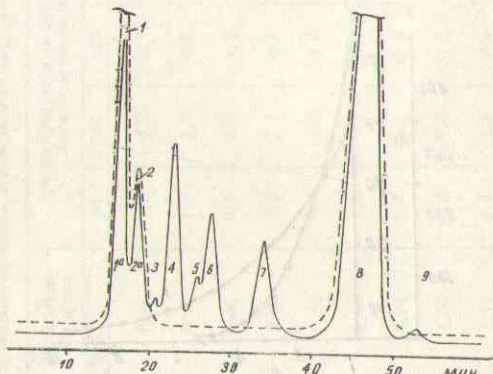


Рис. 5. ГЖХ продуктов частичного (сплошная линия) и исчерпывающего (пунктирная линия) диспропорционирования водорода в силвестрене.

Пики:

1 — транс-*м-ментан*, 1а — смесь транс-*м-ментана* и *м-ментена-1,2*, 2а — смесь цис-*м-ментана* и *м-ментена-2*, 3 — *м-ментен-3*, 6 — *м-ментен-6*, 3,5 — *м-ментены*, неустойчивого строения, 7 — силвестрен, 8 — *м-шмол*, 9 — углеводород неустойчивого строения

м-Ментен-6 составляет 7,6% смеси. ИК-спектр этого углеводорода имеет полосы поглощения при 1678 см^{-1} (средняя) и 825 см^{-1} (средняя), характерные для трехзамещенной двойной связи. Нитрозохлорид *м-ментена-6* (выход 25%) имеет т. пл. $109-110,5^\circ \text{C}$ (с разл.). Нитрозохлорид *м-ментена-6* получен впервые.

Компонент 7 (2,1% от состава смеси) представляет собой непрореагировавший силвестрен, который доказан подсадкой чистого образца силвестрена при проведении ГЖХ.

м-Ш и м-л (55% смеси) имеет характерный УФ-спектр поглощения ($\lg \epsilon$ 2,31; 2,34; 2,41; 2,31; 2,31 соответственно при

Таблица 3

Свойства наиболее чистых фракций углеводородов, выделенных из продуктов диспропорционирования водорода в силвестрене

Название вещества	Степень чистоты	Т. кип. $^\circ \text{C}$ при 760 мм рт. ст.	Свойства фракций			Йодное число			
			n_D^{20}	d_4^{20}	MRD	$[\alpha]_D^{20}$	найд.	выч.	
<i>м-ментен-1</i> литерат. данные	95	165	0,8113	1,4520	45,95	45,86	-3,5	180	186,6
<i>м-ментен-2</i>	—	164—168	0,8200	1,4561	—	—	—	—	—
<i>м-ментен-3</i>	75	166	0,8140	1,4542	45,99	45,86	-13,5	164	186,6
литерат. данные	90	170	0,8209	1,4584	45,97	45,86	+1,7	168	186,6
<i>м-ментен-6</i>	—	158—169	—	—	—	—	—	—	—
литерат. данные	75	173	0,8236	1,4607	46,02	45,86	+21,8	178	186,6
смесь цис-25% и транс-75% <i>м-ментанов</i>	98	165	0,7969	1,4405	46,41	46,18	+2,3	4,0	0,0
литерат. данные	—	168—168,5	0,7948	1,4380	46,35	46,18	+0,45	—	—
<i>м-шмол</i>	99	70°/20мм	0,8603	1,4926	45,30	45,15	0,0	2,0	0,0
литерат. данные	—	175—176	0,8620	1,4922	—	—	—	—	—

Примечание: температуру кипения веществ определяли по методу Сиволобова.

длинах воли 257, 262, 264, 268 и 273 μ). Для *m*-цимола получен диметилизофталат с т. пл. 63—64° С и 2, 4, 6-тринитро-*m*-цимол с т. пл. 74,5—75,0° С.

Исчерпывающее диспропорционирование водорода в сильвестрене проводили нагреванием последнего в течение 6 часов в присутствии того же катализатора. Продукты реакции имели: n_D^{20} 1,4743, d_4^{20} 0,8383, $[\alpha]_D^{20} + 0,6^\circ$, йодное число 6,ГЖХ смеси (рис. 5) показала присутствие в ней трех веществ: транс-*m*-ментана, цис-*m*-ментана и *m*-цимола. Разделение такой смеси проводили при помощи вытеснительной хроматографии. Адсорбентом служил силикагель марки КСМ № 5 с размером частиц 150 меш, предварительно активированный методом нагревания его при 200° С в течение 8 часов. В качестве вытеснителя применяли этанол. Колонка 11×160 мм. Первые фракции, полученные при хроматографии (3,6%), представляют собой чистый образец *m*-ментана (n_D^{20} 1,4405, d_4^{20} 0,7969, $[\alpha]_D^{20} + 2,3^\circ$, йодное число 3).

Элементарный анализ. Найдено (%): С — 85,31; 85,46; Н — 14,35; 14,32. Для C₁₀H₂₀ вычислено (%): С — 85,63; Н — 14,37. ГЖХ полученного таким методом образца *m*-ментана.

Таблица 4

Состав продуктов реакции диспропорционирования водорода в *m*-ментадиене-1,3 (8)

№№ п. п.	Название веществ	Относитель- ное время удерживания	Состав про- дуктов реак- ции (%) за время (мин)	
			40	360
1	смесь <i>m</i> -ментана-1 и транс- <i>m</i> -ментана	0,36	11,8	22,0*
2	смесь <i>m</i> -ментана-2 и цис- <i>m</i> -ментана	0,41	7,1	12,0**
3	<i>m</i> -ментен неустановленного строения	0,44	2,3	—
4	<i>m</i> -ментен-3	0,50	11,8	—
5	<i>m</i> -ментен неустановленного строения	0,56	3,5	—
6	<i>m</i> -ментен-6	0,60	8,2	—
7	<i>m</i> -цимол	1,00	55,3	66,0

*-транс-*m*-ментан

**-цис-*m*-ментан

имеет 2 пика: пик транс-*m*-ментана (80%) и пик цис-*m*-ментана (20%). Полученные при хроматографии конечные фракции представляли собой чистый *m*-цимол (n_D^{20} 1,4925, d_4^{20} 0,8605, $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$). *m*-Цимол был доказан изучением его УФ-спектра и получением для него характерных химических производных (диметилизофталата и 2, 4, 6-тринитро-*m*-цимола).

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ВОДОРОДА В М-МЕНТАДИЕНЕ-1,3(8)

m-Ментадиен-1,3 (8) имел: т. кип. 61,5° С (при 5 мм рт. ст.), n_D^{20} 1,5138, d_4^{20} 0,8666, $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$, йодное число 370. Реакцию диспропорционирования водорода в *m*-ментадиене-1,3(8) проводили при тех же условиях, что и для сильвестрена. Реакция практически не идет при нагревании реакционной смеси при 100° С. Продукт, полученный при проведении реакции при 135° С в течение 40 минут, имел: n_D^{20} 1,4762, d_4^{20} 0,8420, $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$. В этих условиях протекает лишь частичное диспропорционирование водорода в *m*-ментадиене-1,3 (8) в результате чего образуются *m*-ментены и *m*-цимол. Если же реакцию проводить при 135° С в течение 6 часов, то происходит исчерпывающее диспропорционирование водорода в *m*-ментадиене-1,3(8) (табл. 4). Характер хроматограмм продуктов частичного и исчерпывающего диспропорционирования водорода в *m*-ментадиене-1,3(8) почти полностью совпадает в таковыми для сильвестрена (рис. 5).

Идентификацию компонентов в продукте частичного диспропорционирования водорода в *m*-ментадиене-1,3(8) проводили сравнением относительного времени удерживания веществ при проведении ГЖХ смеси и методом подсадки заведомо чистых веществ при проведении анализа. Методом вытеснительной хроматографии на силикагеле продукт исчерпывающего диспропорционирования водорода в *m*-ментадиене-1,3(8) был разделен и получены: смесь транс- и цис-*m*-ментанов (n_D^{20} 1,4409, d_4^{20} 0,7988, $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$, йодное число 3) и *m*-цимол (n_D^{20} 1,4924, d_4^{20} 0,8612, $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$, йодное число 0).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ М-МЕНТАДИЕНА-1,3 (8) ГЕКСААММИАКОМ КАЛЬЦИЯ

Гексааммиакат кальция получали по методу Казанского. Углеводород постепенно приливали к охлажденному до —40° С гексааммиакату кальция. После 15-часового стояния при —20° С продукт реакции экстрагировали диэтиловым эфиром. После отгонки эфира получили продукт, имеющий: n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 0,8275, $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$, йодное число 244. ГЖХ продукта реакции показала присутствие шести компонентов *m*-ментана-1, *m*-ментана-2, *m*-ментана-3, *m*-ментана-3(8), *m*-ментана неустановленного строения и *m*-ментадиена-1,3(8). Продукт реакции подверг-

ли фракционной перегонке в вакууме на колонке эффективно-стью 135 т. т. при флегмовом числе 120. Свойства выделенных таким образом наиболее чистых фракций углеводородов при-ведены в табл. 5.

м-Ментен-1 имеет характерный для него ИК-спектр. Ни-трозохлорид *м-ментена-1* (выход 47%) имел свойственную для него т. пл. 128,5°С (с разл.).

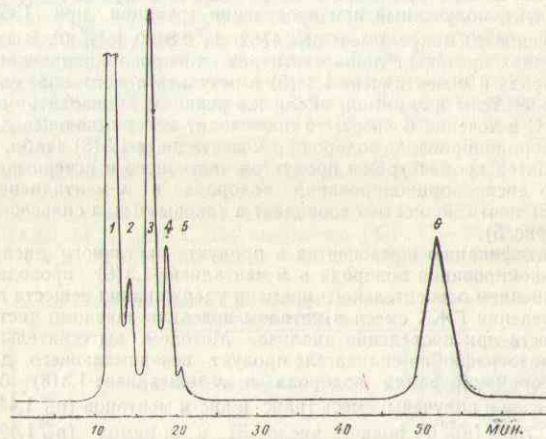


Рис. 6. ГЖХ продуктов восстановления *м-ментадиена-1,3(8)гекса-аммиаком* кальция.

Пики:

1 — *м-ментен-1*, 2 — *м-ментен-2*, 3 — *м-ментен-3*, 4 — *м-ментен-3(8)*, 5 — *м-ментен* неустановленного строения, 6 — *м-ментадиен-1,3(8)*.

м-Ментен-2 не был выделен в чистом виде и был иден-тифицирован методом подсадки заведомо чистого вещества при проведении ГЖХ смеси.

м-Ментен-3 имеет характерный для него ИК-спектр. Нитрозохлорид *м-ментена-3* (выход 34%) имел свойственную для него т. пл. 150,5—151,0°С (с разл.).

м-Ментен-3(8). ИК-спектр этого углеводорода имеет по-лосы поглощения, характерные для группы $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$. Кри-сталлические производные углеводорода получить не удалось.

Таблица 5

Свойства наиболее чистых фракций углеводородов

Фракция, содержащие углеводороды	Степень чистоты (%) по ГЖХ	Свойства фракций					Йодное число	
		Т. кип. °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$ (град.)	MR _D найд.	найд.	выч.
<i>м-ментен-1</i>	97	56,5/15	1,4540	0,8180	0,0	45,8	150	186,6
литерат. данные	—	164—168	1,4561	0,8200	—	—	—	—
<i>м-ментен-2</i>	25	59/15	1,4558	0,8140	-4,9	46,1	191	186,6
<i>м-ментен-3</i>	78	61/15	1,4580	0,8196	-2,4	46,0	186	186,6
литерат. данные	—	168—169	—	—	—	—	—	—
<i>м-ментен-3(8)</i>	57	58/12	1,4660	0,8253	0,0	46,4	214	186,6
литерат. данные	—	172,5-174,5	1,4577	0,8214	-0,51	—	—	—

Выводы

1. Под воздействием HCl трехчленное кольцо Δ^3 -карена расщепляется с преимущественным образованием гидрохлоридов ряда *m*-ментана (60%) и гидрохлоридов ряда *n*-ментана (40%). При этом образуется около 90% дигидрохлоридов и около 10% моногидрохлоридов терпенов.

2. При отщеплении элементов HCl от дигидрохлорида сильвестрена по методу Валлаха образуется смесь углеводов, содержащая: изосильвестрен (36%), сильвестрен (48%), *m*-ментадиен-1,3(8) (7%) и два *m*-ментадиена неустановленного строения (9%). При отщеплении элементов HCl от смеси жидких моно- и дигидрохлоридов Δ^3 -карена образуется смесь углеводов, содержащая: изосильвестрен (12,5%), сильвестрен и дипентен (61,5%), терпинолен (10%), *m*-ментадиен-1,3(8) (3%) и два углеводорода неустановленного строения (13%). Из продуктов реакции выделены в чистом виде: сильвестрен, изосильвестрен, *m*-ментадиен-1,3(8).

3. Установлено химическое строение углеводорода, который ранее неправильно называли «сильветерпиноленом». Этот углеводород является *m*-ментадиеном-1,3(8). Сильветерпиноленом предложено называть *m*-ментадиен-6,3(8), строение которого аналогично строению терпинолена (*n*-ментадиена-1,4(8)) (отсутствие системы сопряженных двойных связей). Для *m*-ментадиена-1,3(8) впервые получено единственное пока кристаллическое производное, его аддукт с маленновым ангидридом, имеющий т. пл. 306° С.

4. Изучена реакция диспропорционирования водорода в сильвестрене и *m*-ментадиене-1,3(8) и показано, что промежуточными продуктами реакции в обоих случаях являются: *m*-ментен-1, *m*-ментен-2, *m*-ментен-3, *m*-ментен-6 и два углеводорода неустановленного строения. Конечными продуктами реакции в обоих случаях являются: транс-*m*-ментан (22%), цис-*m*-ментан (12%) и *m*-цимол (66%).

5. Изучена реакция восстановления *m*-ментадиена-1,3(8) гексааммиаком кальция и показано, что при этом образуются: *m*-ментен-1, *m*-ментен-2, *m*-ментен-3, *m*-ментен-3(8) и *m*-ментен неустановленного строения.

6. Впервые получены кристаллические нитрозохлориды для *m*-ментена-1, *m*-ментена-3 и *m*-ментена-6, имеющие температуры плавления соответственно: 128,5° С, 150,5—151° С и 109—110,5° С.

По теме диссертации опубликованы следующие статьи:

1. И. И. Бардышев, Э. Н. Мануков, «О природе углеводов, получающихся при отщеплении HCl от жидких гидрохлоридов Δ^3 -карена», ЖОРХ, 1, 1426—1430 (1965).

2. И. И. Бардышев, Э. Н. Мануков, А. Л. Перцовский, «Диспропорционирование водорода в терпенах мета-ряда: сильвестрене и *m*-ментадиене-1,3(8)», ЖОРХ, 3, вып. 4, 685—690 (1967).

3. И. И. Бардышев, Э. Н. Мануков, «Гидрирование *m*-ментадиена-1,3(8) гексааммиаком кальция», Доклады АН БССР, 10, № 7, 468—471 (1966).

4. И. И. Бардышев, В. В. Базыльчик, Э. Н. Мануков, «Диспропорционирование водорода в Δ^3 -карене», ЖОРХ, 3, вып. 5, 829—834 (1967).

